

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 06310829 A
(43) Date of publication of application: 04.11.1994

(51) Int. Cl H05K 3/06

C09D 5/44, C25D 13/06, G03F 7/004, G03F 7/033, G03F 7/039

(21) Application number: 05094748

(22) Date of filing: 22.04.1993

(71) Applicant: HITACHI CHEM CO LTD

(72) Inventor: AKAHORI SATOHICO
TACHIKI SHIGEO

(54) POSITIVE-TYPE PHOTORESISTIVE ANION ELECTRODEPOSITION PAINT RESIN COMPOSITION, POSITIVE-TYPE PHOTORESISTIVE ANION ELECTRODEPOSITION PAINT, ELECTRODEPOSITION COATING BATH, ELECTRODEPOSITION COATING AND MANUFACTURE OF PRINTED CIRCUIT BOARD

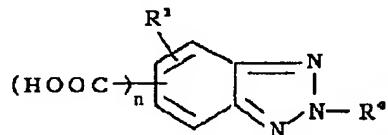
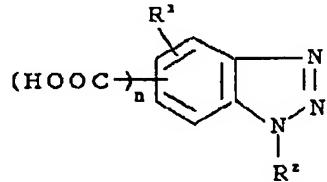
(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a positive-type photosensitive anion electrodeposition paint resin composition, which has no developing residue at a high photosensitivity and is capable of forming a good resist pattern, by a method wherein the composition contains a compound having a group sensitive to acid, a compound to generate an acid by irradiation with an active light beam and the salt of a specified compound.

CONSTITUTION: A positive-type photosensitive anion electrodeposition paint resin composition contains (a) a compound having a group sensitive to acid, (b) a compound to generate an acid by irradiation with an active light beam and (c) the salt of a compound, which is shown by the formula I, and/or the salt of a compound which is shown by the formula II. Here, in both formulas, the (n) is 1 to 3 and the (R¹), the (R²) and the (R⁴) show a substituent, such as a hydrogen atom

group or an alkyl group. For example, (a) the content of the compound is a t-aminoxy carboxyl group, (b) the content of the compound is an oxadiazole derivative substituted for a trihalomethyl group and (c) the content of the salt is an organic amine. Thereby, a high-photosensitivity electrodeposition coating film can be formed.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO



II

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-310829

(43)公開日 平成6年(1994)11月4日

(51)Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 05 K 3/06	H	6921-4E		
C 09 D 5/44	PRN	7211-4J		
C 25 D 13/06	B			
G 03 F 7/004 7/033	503			

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 23 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-94748	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成5年(1993)4月22日	(72)発明者	赤堀 聰彦 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(72)発明者	立木 繁雄 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(74)代理人	弁理士 若林 邦彦

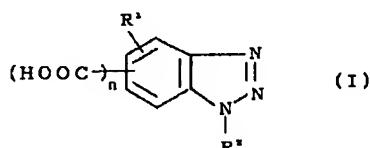
(54)【発明の名称】 ポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物、ポジ型感光性アニオン電着塗料、電着塗装浴、電着

(57)【要約】 塗装法及びプリント回路板の製造法 を含有してなる。(両式中、nは1~3であり、R¹、R²及びR⁴は水素原子又はアルキル基などの置換基を表す)。

【目的】 高い光感度を示し、現像残りのない、良好なレジストパターンを形成できるポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物を提供する。

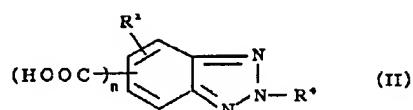
【構成】 ポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物は、(a)酸に対して不安定な基を有する化合物、(b)活性光線の照射により酸を発生する化合物並びに(c)下記一般式(I)で表わされる化合物の塩

【化1】



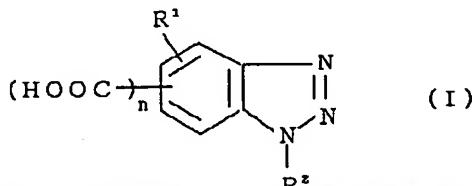
及び/又は一般式(II)で表わされる化合物の塩

【化2】



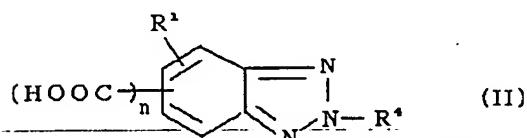
【特許請求の範囲】

- 【請求項1】 (a) 酸に対して不安定な基を有する化合物、
 (b) 活性光線の照射により酸を発生する化合物並びに
 (c) 一般式(I)で表される化合物の塩
- 【化1】



[式中、R¹は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基又はアルコキシ基を示し、R²は水素原子、水酸基、アルキル基、エステル基、フェニル基又は-X-R³（ただし、Xは未置換アルキレン基、カルボキシル基で置換されたアルキレン基、シクロアルキレン基又はアルキレンエーテル基を示し、R³は水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基又はジアルキルアミノ基を示す）を示し、nは1～3の整数を示すが、R²がカルボキシル基で置換された基である場合には、nは0であってよい] 及び／又は一般式(II)で表される化合物の塩

【化2】



[式中、R¹は前記のものを示し、R⁴は水素原子、アルキル基又はフェニル基を示し、nは1～3の整数を示す] を含有してなるポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物。

【請求項2】 (a) 成分における酸に対して不安定な基がt-アミロキシカルボニル基である請求項1記載のポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載のポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物を中和してなるポジ型感光性アニオン電着塗料。

【請求項4】 請求項3記載のポジ型感光性アニオン電着塗料を含む電着塗装浴。

【請求項5】 請求項4記載の電着塗装浴に表面が導電性の基板を浸漬し、これを陽極として直流電圧を印加することを特徴とする電着塗装法。

【請求項6】 請求項5記載の方法により基板上に電着塗装された電着塗装膜を露光し、現像することを特徴とするプリント回路板の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物、ポジ型感光性アニオン電着塗料、

電着塗装浴、電着塗装法及びプリント回路板の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 プリント回路板を製造する際には、まず基板上に光硬化性樹脂組成物の層を形成し、次いで活性光線を画像状に照射し、未硬化部分を現像除去し、レジストパターンを形成している。この工程において、光硬化性樹脂組成物の層の形成には、種々の方法が採用されている。例えば、ディップコート、ロールコート、カーテンコート等の方法で光硬化性樹脂組成物溶液（塗工液）を塗工する方法、あるいは光硬化性樹脂組成物のフィルム（感光性フィルム）を積層する方法が知られている。これらの方法のうち、感光性フィルムを積層する方法は、簡便に均一な厚みの光硬化性樹脂組成物の層が形成できることから、現在主流の方法として採用されている。

【0003】 近年、プリント回路板の高密度、高精度化が進むに伴い、レジストパターンはより高品質のものが必要となってきている。すなわち、ピンホールがなく、下地の基板表面によく密着したレジストパターンであることが望まれている。かかる要求に対して、現在主流となっている感光性フィルムを積層する方法では限界のあることが知られている。この方法では、基板製造時の打痕、研磨の不均一性、基板内層のガラス布の網目、表面への銅めっきのピット等の不均一などによって生じる基板表面の凹凸への追従性が乏しく、充分な密着性を得ることが困難である。この困難はフィルムの積層を減圧下で行うこと（特公昭59-3740号公報参照）によって回避できるが、これには特殊で高価な装置が必要となる。

【0004】 このような状況の下に、近年再びディップコート、ロールコート、カーテンコート等による溶液塗工法が見直されるようになってきた。しかしながら、これらの塗工法では、膜厚の制御が困難、膜厚の均一性が不充分、ピンホールの発生などの問題がある。

【0005】 これらの問題点を改善するため、特に、スルーホールを有するプリント回路板の製造に有効と考えられるポジ型感光性電着塗料については、従来から幾つかの提案がなされている。それらの大半は、キノンジアジド基を感光基として用いているが、光感度が低い等の欠点があった。そこで、従来のキノンジアジド基を用いたものに比べて大幅に光感度が向上した、活性光線の照射により酸を発生する化合物と、その発生した酸により分解して現像液への溶解度が高まる性質を示す化合物とを組み合わせた化学増幅系ポジ型感光材料を含む電着塗料が提案されている（特願平3-30549号明細書）。

【0006】 しかしながら、これらのポジ型感光性アニオン電着塗料系では、電着塗装時に銅張積層板から溶出した銅イオンがレジスト材料中のカルボキシル基とキレ

ートを形成し、疑似的な架橋を生じるため、露光後の工程でアルカリ液で現像する際に露光部が充分に現像できない（以下、現像残りと称する）という問題があった。

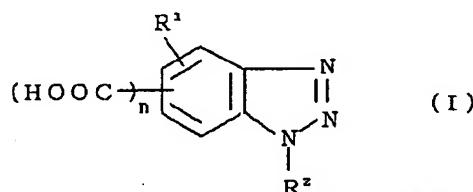
【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点を解消し、高感度で現像残りのない、良好なレジストパターンを形成できるポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物、ポジ型感光性アニオン電着塗料、これを用いた電着塗装浴、電着塗装法及びプリント回路板の製造法を提供するものである。

【0008】

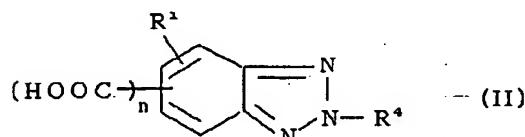
【課題を解決するための手段】本発明は、（a）酸に対して不安定な基を有する化合物、（b）活性光線の照射により酸を発生する化合物並びに（c）一般式（I）で表される化合物の塩

【化3】



〔式中、R¹は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基又はアルコキシ基を示し、R²は水素原子、水酸基、アルキル基、エステル基、フェニル基又は-X-R³（ただし、Xは未置換アルキレン基、カルボキシル基で置換されたアルキレン基、シクロアルキレン基又はアルキレンエーテル基を示し、R³は水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基又はジアルキルアミノ基を示す）を示し、nは1～3の整数を示すが、R²がカルボキシル基を含む基である場合には、nは0であってもよい〕及び／又は一般式（II）で表される化合物の塩

【化4】



〔式中、R¹は前記のものを示し、R⁴は水素原子、アルキル基又はフェニル基を示し、nは1～3の整数を示す〕を含有してなるポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物、該組成物を中和してなるポジ型感光性アニオン電着塗料、該塗料を含む電着塗装浴に関する。

【0009】また、本発明は、前記電着塗装浴に表面が導電性の基板を浸漬し、これを陽極として直流電圧を印加することを特徴とする電着塗装法及び該方法により基板上に電着塗装された電着塗装膜を露光し、現像することを特徴とするプリント回路板の製造法に関する。

【0010】以下、本発明について詳述する。本発明のポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物は、（a）成

分として酸に対して不安定な基を有する化合物を含むが、この化合物としては1分子中に1個以上の酸に対して不安定な基を有していれば他に制限はなく、各種の化合物を使用することができる。酸に対して不安定な基としては、例えば、t-ブロキシカルボニル基、t-アミロキシカルボニル基、イソポルニロキシカルボニル基、t-ブチルカーボネート基、t-アミルカーボネート基、イソポルニルカーボネート基、トリメチルシロキシ基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、アセタール基、ケタール基、オルトエステル基、エノールエーテル基などが挙げられる。これらの酸に対して不安定な基のうち、特に、光感度及び安定性の面からt-アミロキシカルボニル基が好ましい。

【0011】（a）成分として酸に対して不安定な基を有する化合物として高分子化合物を用いる場合には、分子内に酸に対して不安定な基を持つ重合可能なモノマーと、カルボキシル基含有モノマーとしてのアクリル酸、メタクリル酸等とを共重合したポリマーを用いることが好ましい。酸に対して不安定な基を持つ重合可能なモノマーとしては、例えば、t-ブチラクリレート、t-ブチルメタクリレート、t-アミルアクリレート、t-アミルメタクリレート、イソポルニルアクリレート、イソポルニルメタクリレート、テトラヒドロフラニルアクリレート、テトラヒドロフラニルメタクリレート、テトラヒドロピラニルアクリレート、テトラヒドロピラニルメタクリレートなどが挙げられる。これらのうち、t-アミルアクリレート、t-アミルメタクリレートが好ましい。

【0012】分子内に酸に対して不安定な基を持つ重合可能なモノマーの共重合量は、共重合体を構成する全モノマーの総量100重量部のうち10重量部以上することが好ましい。10重量部未満では、光感度が低くなる傾向がある。また、アクリル酸、メタクリル酸等の共重合量は、共重合体を構成する全モノマーの総量100重量部のうち2～35重量部とすることが好ましく、5～25重量部とすることがより好ましい。アクリル酸又はメタクリル酸の共重合量が2重量部未満では、樹脂組成物の水分散性に劣り、安定性及び電着性が低下する傾向があり、35重量部を超えると、塗膜の均一性及び耐現像液性が低下する傾向がある。

【0013】また、ここでいう高分子化合物は、さらに他の共重合可能なモノマーを共重合させて得たものであってもよい。他の共重合可能なモノマーとしては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、エチルアクリレート、n-ブチラクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエ

チルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリロニトリル、ステレン、 α -メチルスチレン、ジアセトンアクリルアミド、ビニルトルエンなどが挙げられる。これらは、2種以上を併用して共重合させることができる。これら他の共重合可能なモノマーの共重合量は、共重合体を構成する全モノマーの総量100重量部のうち80重量部以下とすることが好ましい。80重量部を超えると、光感度が低くなる傾向がある。

【0014】前記の(a)酸に対して不安定な基を有する化合物としての高分子化合物のうち最も好ましい化合物は、アクリル酸、メタクリル酸等と、t-アミルアクリレート及び/又はt-アミルメタクリレート並びに他の共重合可能なモノマーとの共重合体である。

【0015】前記共重合体の合成は、前記重合性モノマーを有機溶媒中でアソビスイソブチロニトリル、アソビスジメチルバレロニトリル、過酸化ベンゾイル等の共重合開始剤を用いて一般的な溶液重合により行うことができる。このとき用いる有機溶媒としては、メトキシエタノール、エトキシエタノール、メトキシプロパノール、ブロボキシプロパノール、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、酢酸ブチル、酢酸エチル、クロルベンゼン、ジオキサン等が挙げられる。これらの共重合体の重量平均分子量は5000～150000の範囲であるのが好ましい。重量平均分子量が5000未満では、レジストの機械強度が弱くなる傾向があり、150000を超えると、溶液の粘度が高くなり、薄い均一な塗膜(感光膜)が得られ難くなる傾向がある。

【0016】本発明において重量平均分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン換算した値で示す。

【0017】また、酸に対して不安定な基を有する高分子化合物が、前記の分子内に酸に対して不安定な基を持つ重合可能なモノマーのみからなる単独重合体、前記の分子内に酸に対して不安定な基を持つ重合可能なモノマーと前記他の共重合可能なモノマーのようなカルボキシル基を持たないモノマーとの共重合体等であって、カルボキシル基を有していない場合には、水分散性、電着性、成膜性などの点から、カルボキシル基を有する結合剤を併用することが必要である。このような結合剤としては、アクリル酸、メタクリル酸等を共重合成分とした高分子化合物が好ましい。この高分子化合物は、さらに他の共重合可能なモノマーを共重合させて得たものであ

ってもよい。ここでいう他の共重合可能なモノマーとしては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリロニトリル、ステレン、 α -メチルスチレン、ジアセトンアクリルアミド、ビニルトルエンなどが挙げられる。これらは、2種以上併用して共重合させることができる。

【0018】これらカルボキシル基を有する結合剤中のアクリル酸、メタクリル酸等の共重合量は、共重合体を構成する全モノマーの総量100重量部のうち2～35重量部とすることが好ましく、5～25重量部とすることがより好ましい。この共重合量が2重量部未満であると、樹脂組成物の水分散性に劣り、安定性及び電着性が低下する傾向があり、35重量部を超えると、塗膜の均一性及び耐現像液性が低下する傾向がある。結合剤の合成方法は、前記の共重合体の合成と同様であり、結合剤の重量平均分子量は5,000～150,000の範囲が好ましい。重量平均分子量が5,000未満では、レジストの機械強度が弱くなる傾向があり、150,000を超えると溶液の粘度が高くなり、薄い均一な塗膜(感光膜)が得られ難くなる傾向がある。

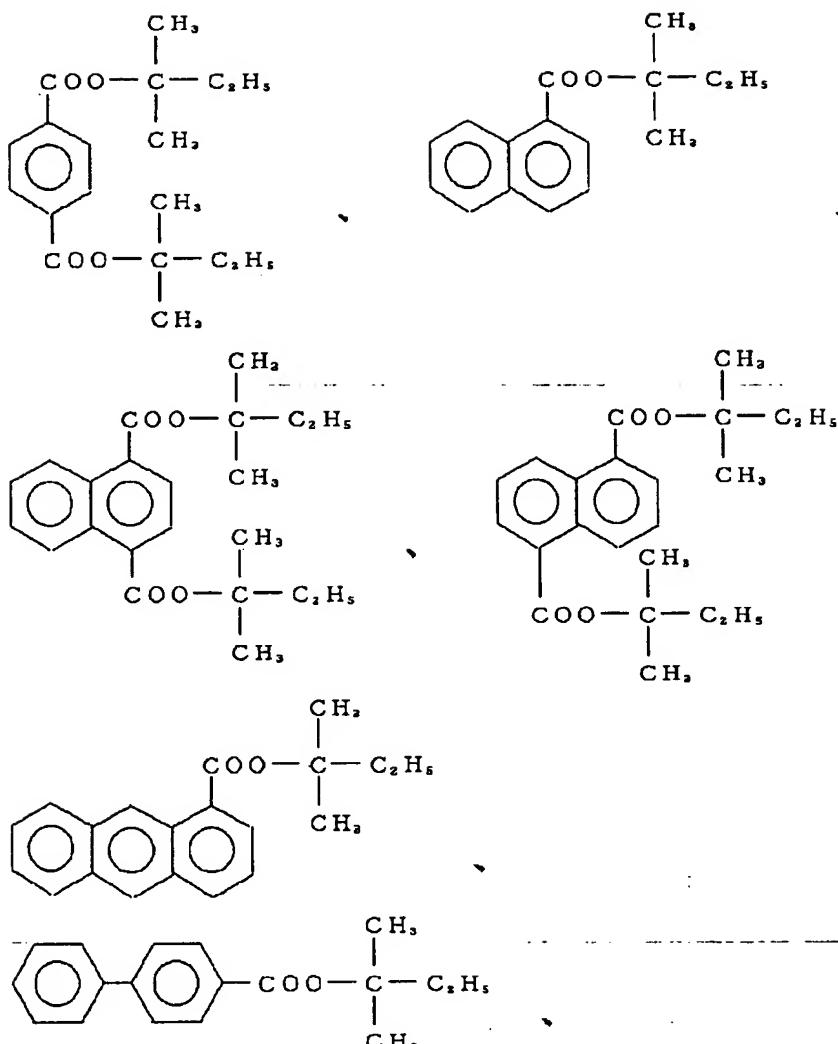
【0019】これらカルボキシル基を有する結合剤の使用量は、分子内に酸に対して不安定な基を有し、カルボキシル基を有しない高分子化合物と結合剤との合計量100重量部に対して30～90重量部とすることが好ましい。結合剤が30重量部未満では樹脂組成物の水分散性が低下し、90重量部を超えると光感度が低くなる傾向がある。

【0020】分子内に酸に対して不安定な基を有する化合物として、低分子化合物を用いる場合は、水分散性、電着性、成膜性などの点から、前記のカルボキシル基を有する結合剤を併用することが必要である。

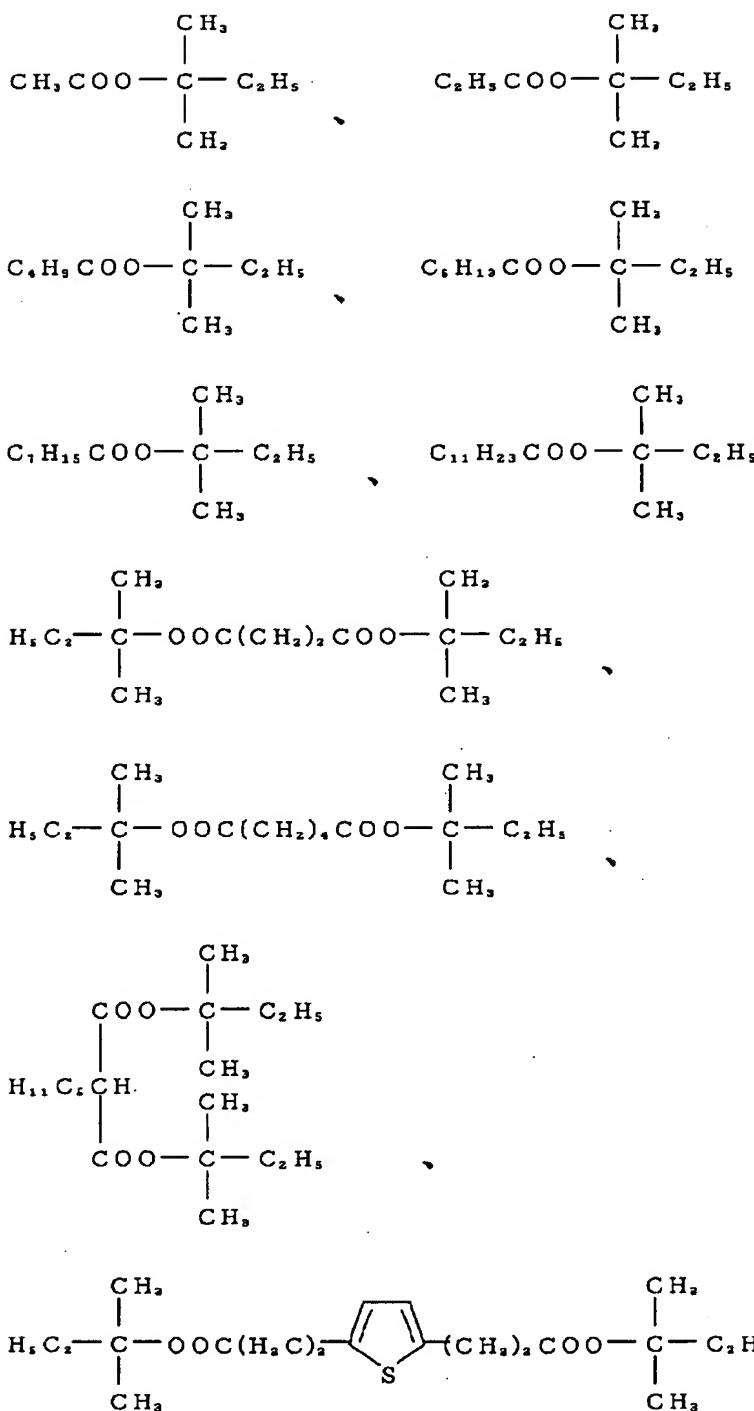
【0021】ここでいう低分子化合物としては、例えば、下記の式で示される化合物等が挙げられる。

【0022】

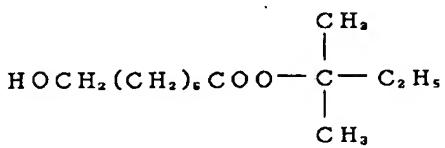
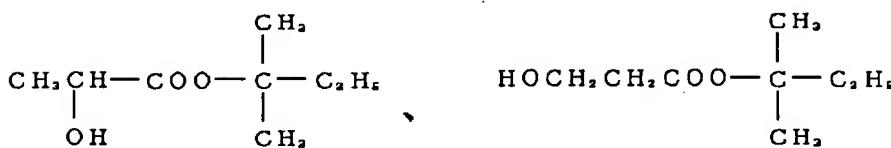
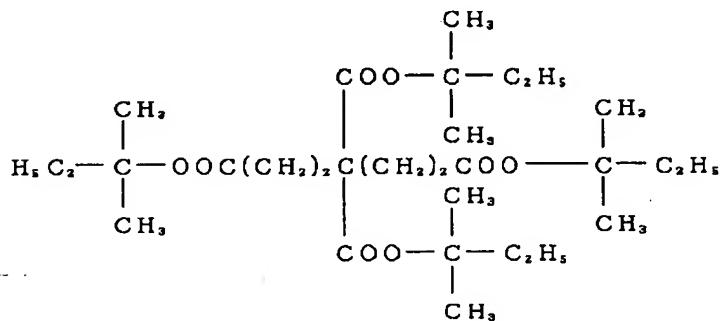
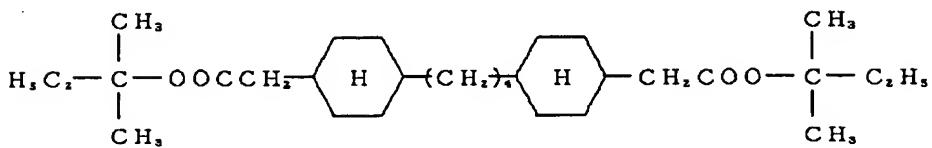
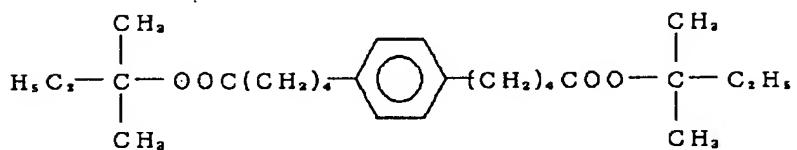
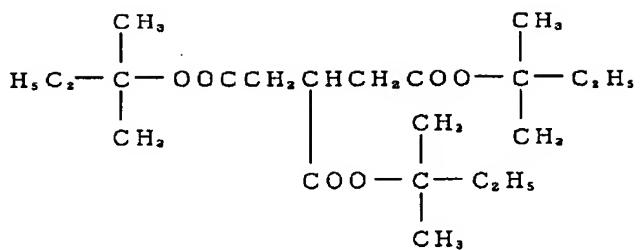
【化5】



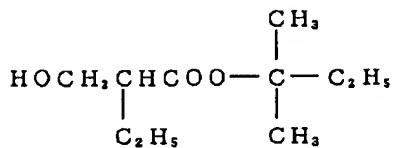
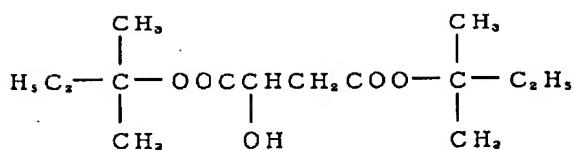
【化6】



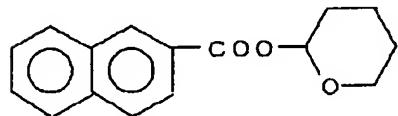
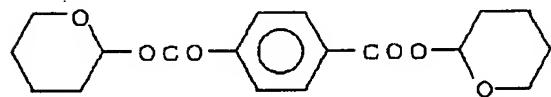
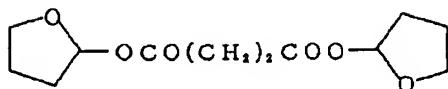
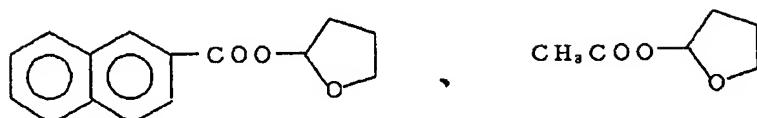
【化7】



【化8】



【化9】



【0023】この場合、カルボキシル基を有する結合剤の使用量は、分子内に酸に対して不安定な基を有する低分子化合物とカルボキシル基を有する結合剤との合計量100重量部に対して、30～90重量部とすることが好ましい。結合剤が30重量部未満では樹脂組成物の水分散性が低下し、90重量部を超えると光感度が低くなる傾向がある。

【0024】また、前述した分子内に酸に対して不安定な基を有する重合可能なモノマーと、カルボキシル基含有モノマーとしてのアクリル酸、メタクリル酸等とを必須成分として共重合した高分子化合物をカルボキシル基を有する結合剤として用いることが好ましい。この場合、カルボキシル基を有する結合剤としての高分子化合物の使用量は、低分子化合物と結合剤との合計量100

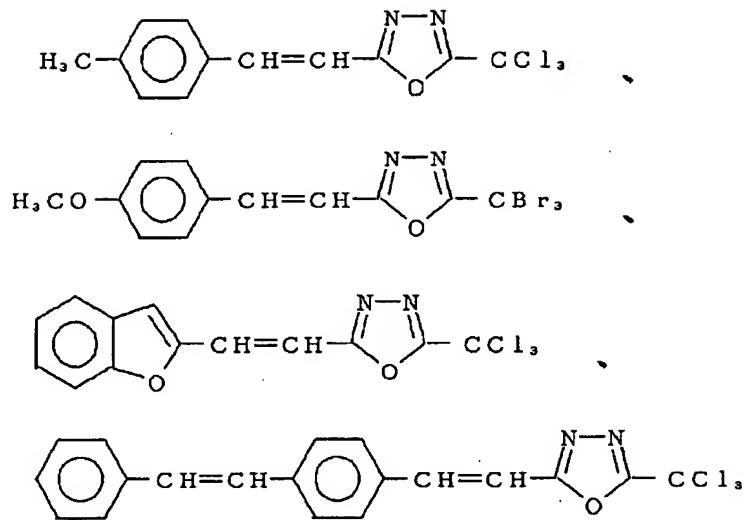
重量部に対して90重量部を超えてかまわない。

【0025】(a) 酸に対して不安定な基を有する化合物の使用量は、(a) 該化合物と(b) 活性光線の照射により酸を発生する化合物との総量100重量部のうち50～99.9重量部が好ましく、50～99.5重量部がより好ましく、70～98重量部が特に好ましい。50重量部未満では活性光線の照射により酸を発生する化合物の含有率が高すぎて安定性が低下する傾向があり、また、99.9重量部を超えると光感度が低くなる傾向がある。

【0026】次に、本説明の樹脂組成物は、(b) 成分として活性光線の照射により酸を発生する化合物を含有する。以下に、その代表例を示す。

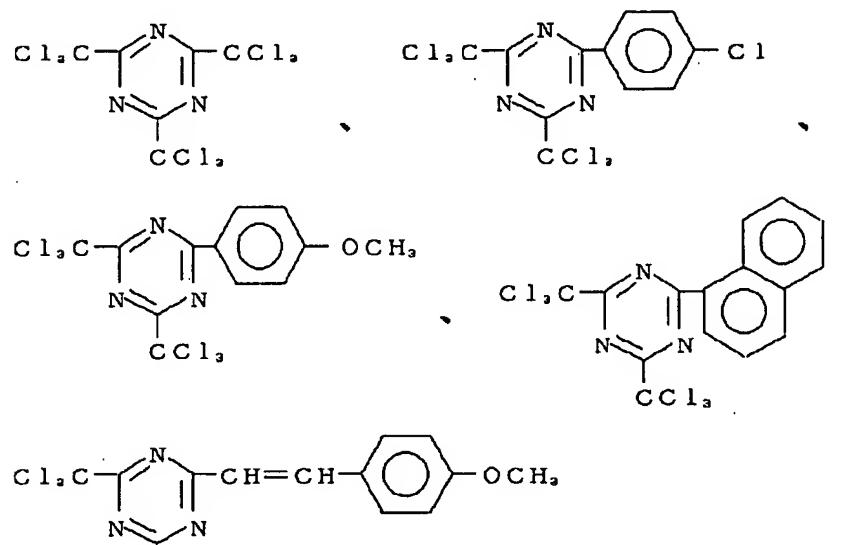
【0027】

【化10】



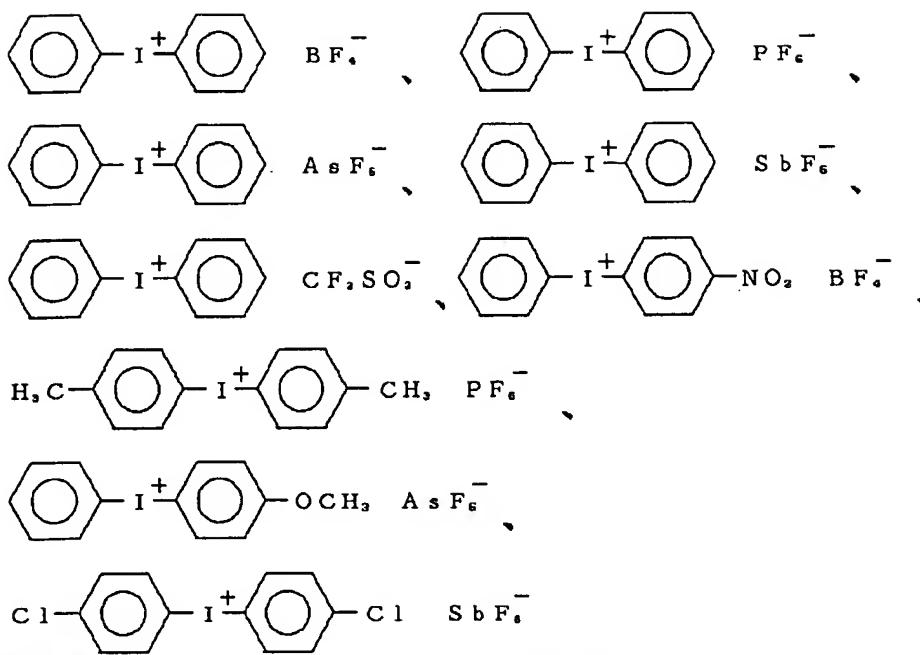
等のトリハロメチル基で置換されたオキサジアゾール誘導体、

【化11】



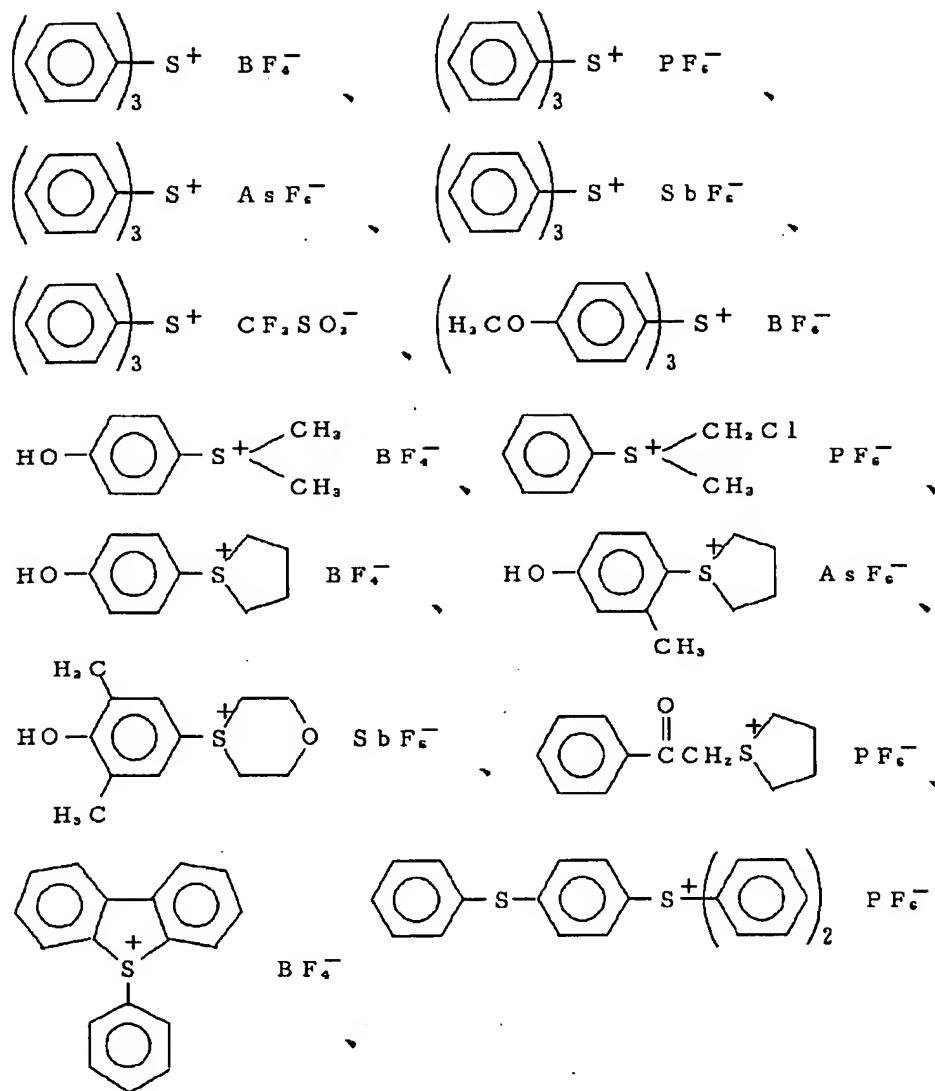
等のトリハロメチル基で置換されたモトリアジン誘導体、

【化12】



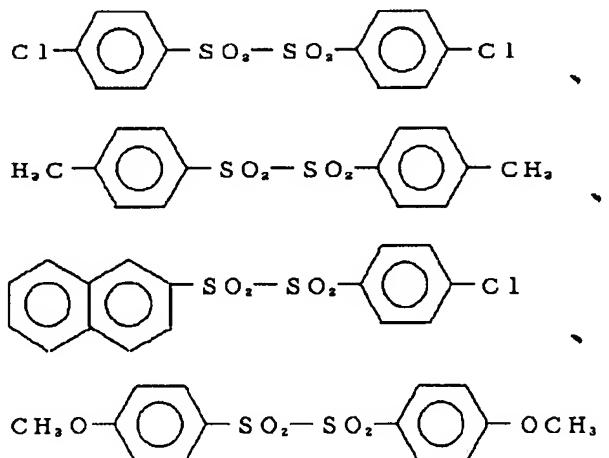
等のヨードニウム塩、

【化13】



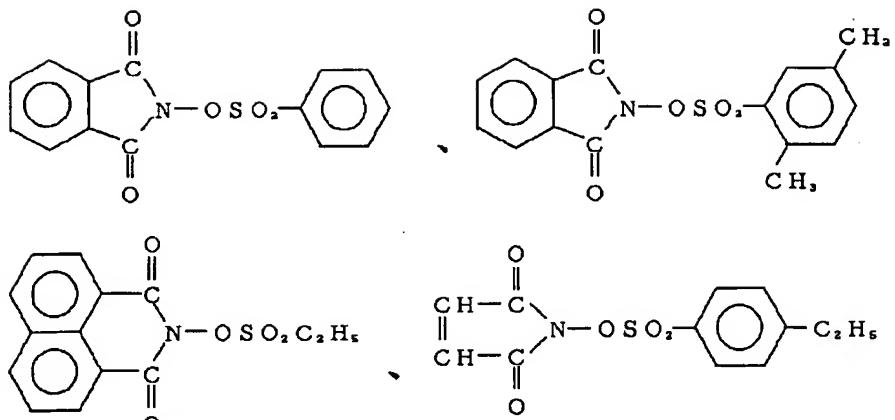
等のスルホニウム塩、

【化 1 4】



等のジスルホン誘導体、

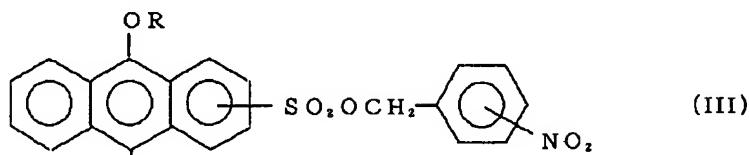
【化 15】



等のイミドスルホネート誘導体などが挙げられる。

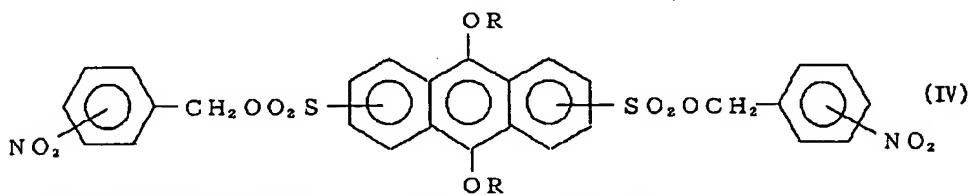
【化16】

【0028】これらの中でも下記の一般式 (III)



【式中、Rはアルキル基を示す】又は一般式 (IV)

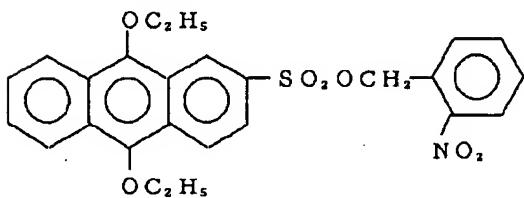
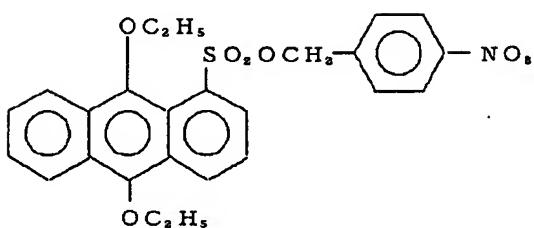
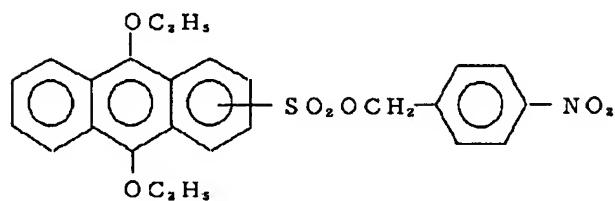
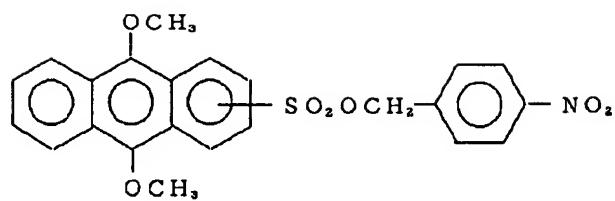
【化17】



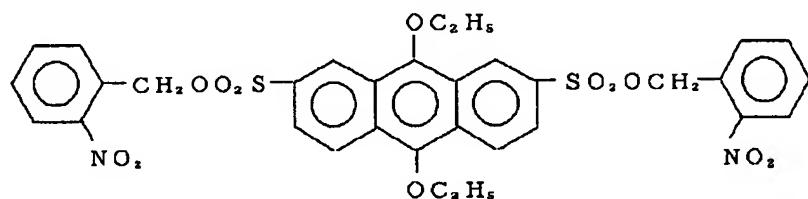
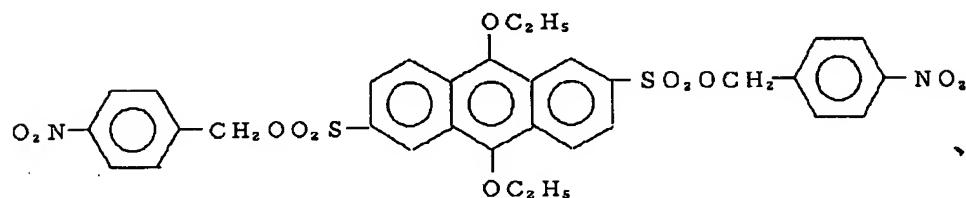
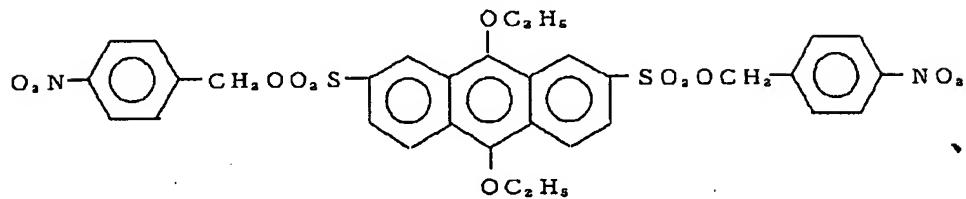
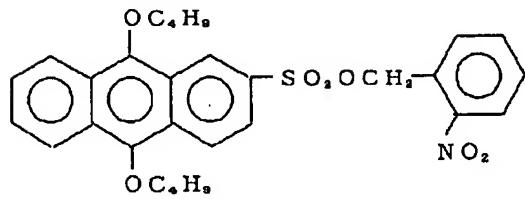
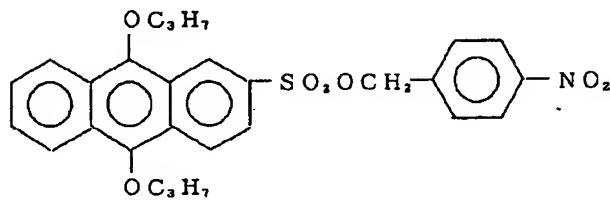
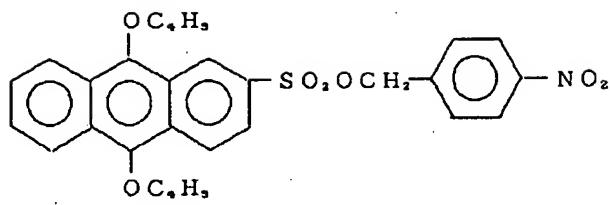
【式中、Rはアルキル基を示す】で表されるニトロペンジル誘導体が好適である。これらの化合物の代表例を以下に列挙する。

【0029】

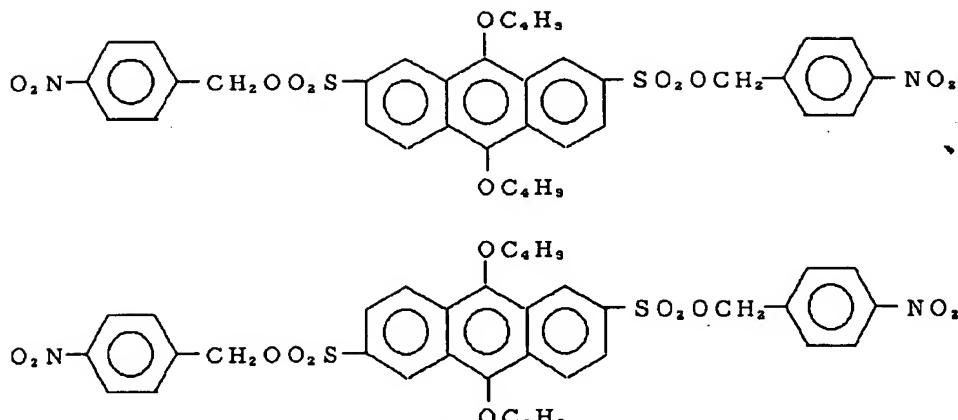
【化18】



【化19】



【化20】



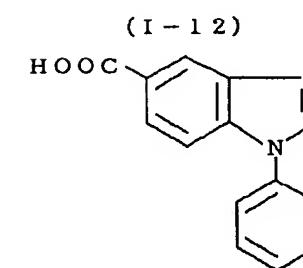
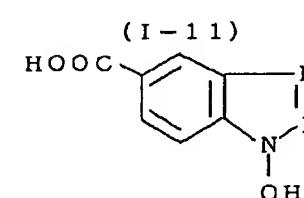
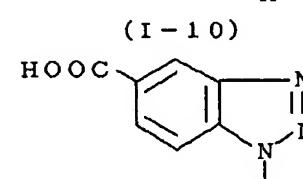
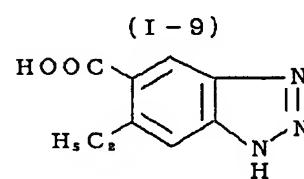
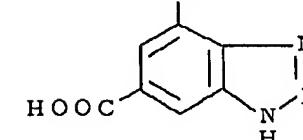
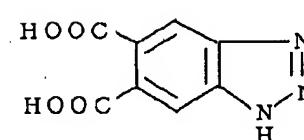
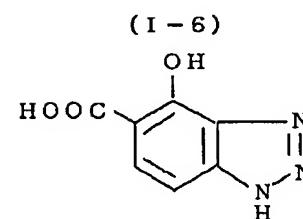
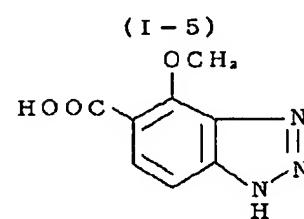
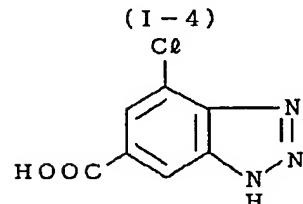
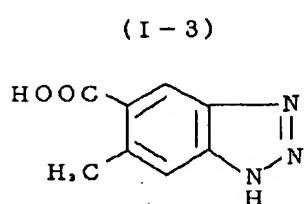
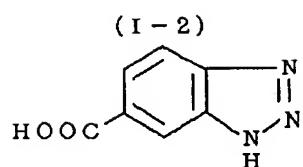
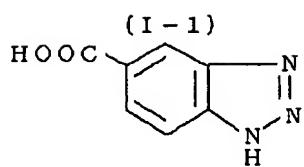
【0030】これら（b）活性光線の照射により酸を発生する化合物の使用量は、（a）酸に対して不安定な基を有する化合物と（b）活性光線の照射により酸を発生する化合物との総量100重量部のうち0.1～50重量部が好ましく、0.5～50重量部がより好ましく、2～30重量部が特に好ましい。0.1重量部未満では、光感度が低くなる傾向があり、一方、50重量部を超えると、安定性が低下する傾向がある。

【0031】本発明の樹脂組成物における（c）成分である一般式（I）で表わされる化合物の塩及び一般式（II）で表わされる化合物の塩について、例示する。これらの化合物は、以下に示す一般式（I）で表わされる

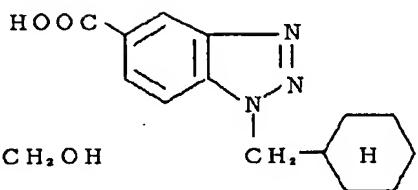
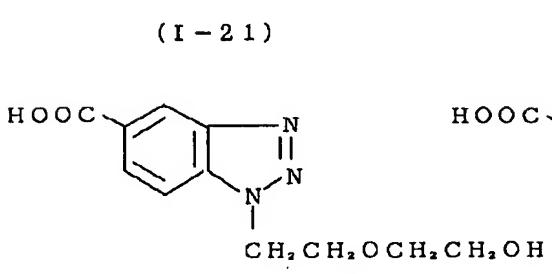
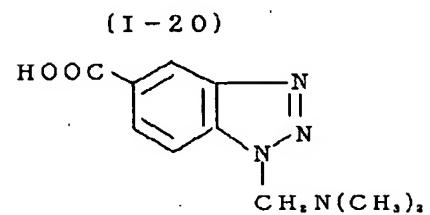
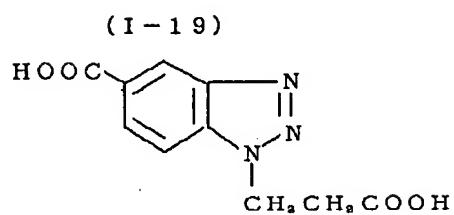
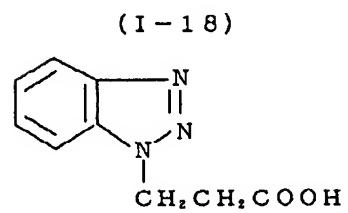
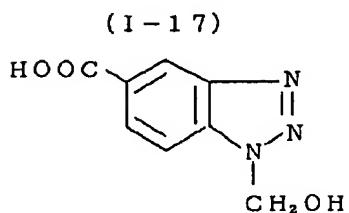
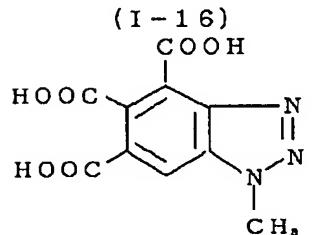
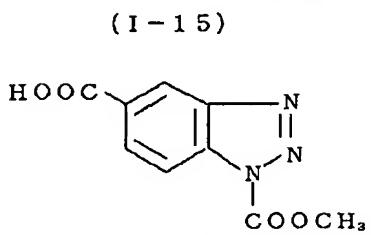
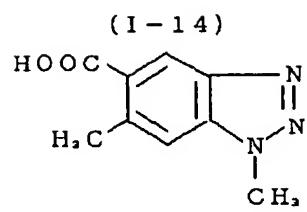
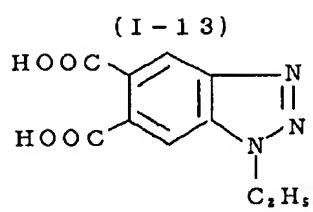
化合物及び一般式（II）で表わされる化合物に塩基性化合物を加えて調整することができる。

【0032】ここで用いる塩基性化合物としては特に制限はないが、有機アミンが好ましく、例えば、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエチルモノエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロピルアミン、ジメチルアミノメタノール、モルホリン、アンモニア等が挙げられ、これらは単独又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

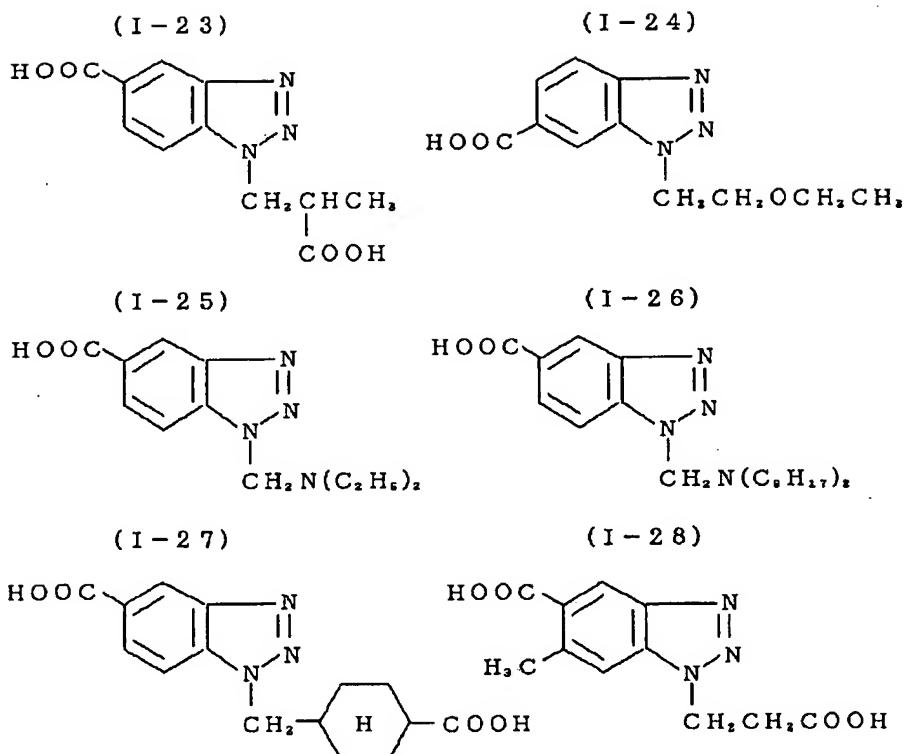
【化21】



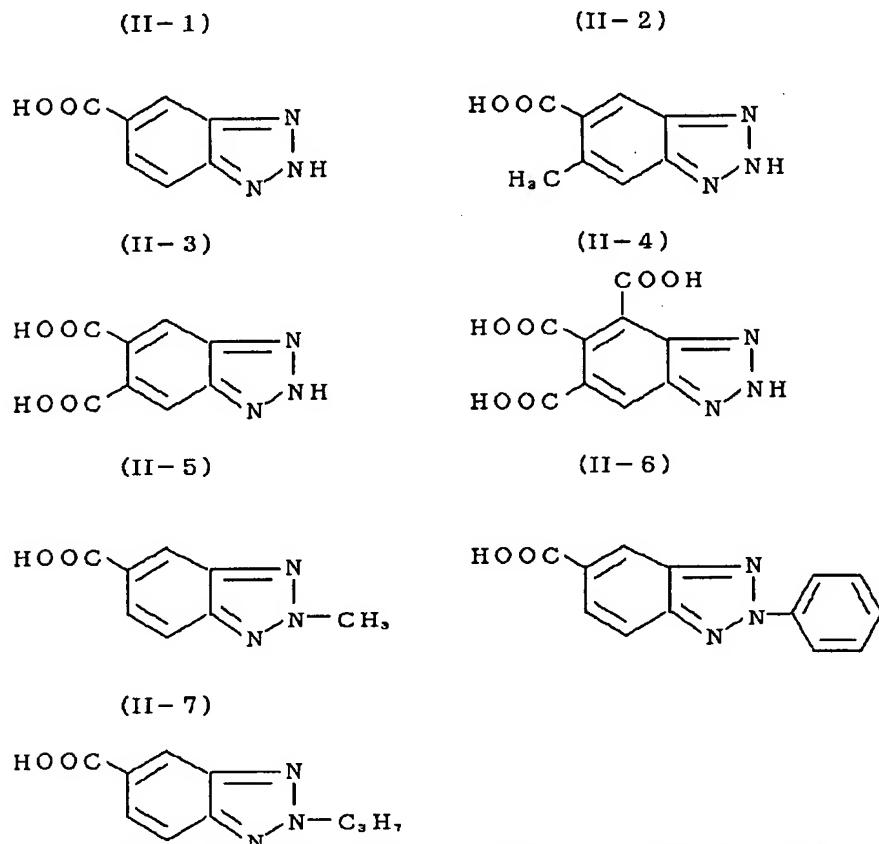
【化22】



【化23】



【化24】



【0033】これらの化合物は、1種以上混合して用いることもできる。これら(c)成分である一般式(I)

で表される化合物の塩及び一般式(II)で表される化合物の塩の使用量(総量で)は、前記のポジ型感光性アニ

オン電着塗料樹脂組成物 ((a) + (b) + (c)) 100重量部に対して0.1~1.5重量部であることが好ましく、0.5~8重量部の範囲であることがより好ましい。この使用量が0.1重量部未満であると現像残り解消及び電着性向上の効果が少なく、1.5重量部を超えると電着浴の安定性が低下する傾向がある。

【0034】本発明におけるポジ型感光性アニオニン電着塗料樹脂組成物には、さらに増感剤、染料、顔料、可塑剤、接着促進剤、表面平滑剤、分散剤、無機充填剤などを適宜配合することができる。

【0035】以上述べた本発明のポジ型感光性アニオニン電着塗料樹脂組成物を電着塗料化するには、まず、前記の各種成分を親水性有機溶媒に均一に溶解せしめることができが、必ずしもこれにこだわる必要はない。ここでいう親水性有機溶媒とは、例えば、ジオキサン、メトキシエタノール、エトキシエタノール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテルなどが挙げられる。これら溶媒は、単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができ、その使用量は、全固形分100重量部に対して300重量部以下の範囲が好ましい。

【0036】次に、この溶液に塩基を加えてポリマー中に含まれるカルボキシル基を中和することにより、組成物の水溶化又は分散化を容易にし、ポジ型感光性アニオニン電着塗料が得られる。ここで用いる塩基としては、特に制限はないが、例えば、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロピルアミン、ジメチルアミノエタノール、モルホリン、アンモニア、水酸化ナトリウム等が挙げられ、これらは単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。これら塩基の使用量は、ポリマー中のカルボキシル基1当量に対して0.2~1.0当量が好ましい。0.2当量未満では電着塗装浴での分散安定性が低下する傾向があり、1.0当量を超えると電着塗装後の塗膜(感光層)厚が薄くなり、貯蔵安定性が低下する傾向がある。

【0037】次に、水を加えてポジ型感光性アニオニン電着塗料を水に溶解又は分散させて電着塗装浴を作製する。電着塗装浴の固形分は、通常5~20重量%、また、pHは6.0~9.0の範囲が好ましい。pHが6.0未満では分散が悪化し、電気泳動し難くなるおそれがあり、pHが9.0を超えると一旦電着した膜が再溶解し、結果として膜が形成されないことがある。pHを上記の好ましい範囲に合わせるために後から前記の塩基を加えて調節してもよい。(c)成分は、その水溶液と電着塗装浴を作業後に混合してもよい。

【0038】また、ポジ型感光性アニオニン電着塗料の分散性や分散安定性を高めるために、非イオン性、陽イオン性、陰イオン性等の界面活性剤を適宜加えることが

できる。さらに、電着塗装時の塗布量を多くするためには、トルエン、キシレン、2-エチルヘキシリアルコール等の疎水性溶媒も適宜加えることができる。

【0039】このようにして得られた電着塗装浴を用いて基板表面(この場合、少なくとも基板表面は、鉄、アルミニウム、銅、亜鉛等の金属あるいは合金で被覆されていて、導電性であることが必要)に電着塗装するには、基板を陽極として電着塗装浴中に浸漬し、例えば、10~600Vの直流電圧を10秒~5分間印加して行われる。このときの電着塗装浴の温度を15~30℃に管理することが望ましい。

【0040】電着塗装後、電着塗装浴からの被塗物を引き上げ、水洗、水切りした後、熱風等で乾燥する。この際、乾燥温度が高いと、ポジ型感光性アニオニン電着塗料中の酸に対して不安定な基が分解するおそれがあるので、通常110℃以下で乾燥することが好ましい。

【0041】こうして得られる塗膜(感光層)の厚さは2~50μmとすることが好ましい。膜厚が2μm未満であると耐現像液性が低く、また、例えば、プリント回路板の製造に用いる場合には、レジストパターンを形成した後エッチング処理する際に耐エッチング液性やエッチファクターが劣る傾向があり、また、膜厚が50μmを超えるとレジストパターンの解像度が低下することがある。

【0042】次いで、該塗膜に活性光線を画像状に照射し、露光部に酸を発生させた後、場合により80~150℃で1~20分間加熱後、現像により露光部を除去してレジストパターンを得ることができる。活性光線の光源としては、波長250~450nmの光線を発するもの、例えば、水銀蒸気アーク、カーボンアーク、キセノンアーク等が好適に用いられる。

【0043】現像は、通常、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ水溶液を吹き付けるか又はアルカリ水溶液に浸漬するなどして行われる。

【0044】本発明において、(c)成分として用いる一般式(I)で表される化合物の塩及び一般式(II)で表される化合物の塩(カルボキシル基の塩を有するベンゾトリアゾール誘導体)は現像残りを解消すると同時に電着性を向上させ、また、増感剤としての作用を示し、光感度の向上効果を奏する。

【0045】

【実施例】次に、実施例及び比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

【0046】合成例1

攪拌機、還流冷却機、温度計、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えたフラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテル1130gを加え、攪拌しながら窒素ガスを吹き込み、90℃に加温した。温度が90℃で一定に

なったところで、メタクリル酸 100 g、tert-アミルメタクリレート 650 g、n-ブチルアクリレート 250 g 及びアゾビスイソブチロニトリル 10 g を混合した液を 3 時間かけてフラスコに滴下し、その後 90°C で攪拌しながら 3 時間保温した。3 時間後にアゾビスジメチルバレロニトリル 3 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 100 g に溶かした溶液を 10 分かけてフラスコ内に滴下し、その後再び 90°C で攪拌しながら 4 時間保温した。

【0047】こうして得られた共重合ポリマー（以下、P-1 と称する）の重量平均分子量は 38,000、酸価は 65.2 であった。また、ポリマー（P-1）溶液の固形分は 45.2 重量% であった。

【0048】合成例 2

合成例 1 と同様の装置を備えたフラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテル 1130 g を加え、攪拌し、窒素ガスを吹き込みながら 90°C に加温した。温度が 90°C で一定になったところで、メタクリル酸 77 g、tert-アミルメタクリレート 310 g、2-エチルヘキシルアクリレート 450 g、メチルメタクリレート 163 g 及びアゾビスイソブチロニトリル 7 g を混合した液を 3 時間かけてフラスコに滴下し、その後 90°C で攪拌しながら 3 時間保温した。3 時間後にアゾビスジメチルバレロニトリル 3 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 100 g に溶かした溶液を 10 分かけてフラスコ内に滴下し、その後再び 90°C で攪拌しながら 4 時間保温した。

【0049】こうして得られた共重合ポリマー（以下、P-2 と称する）の重量平均分子量は 45,000、酸価は 50.2 であった。また、ポリマー（P-2）溶液の固形分は 45.3 重量% であった。

【0050】合成例 3

合成例 1 と同様の装置を備えたフラスコにプロピレングリコールモノプロピルエーテル 1130 g を加え、攪拌し、窒素ガスを吹き込みながら 80°C に加温した。温度が 80°C で一定になったところで、アクリル酸 78 g、イソボルニルメタクリレート 500 g、2-エチルヘキシルアクリレート 359 g 及びアゾビスイソブチロニトリル 10 g を混合した液を 3 時間かけてフラスコに滴下し、その後 80°C で攪拌しながら 4 時間保温した。4 時間後にアゾビスジメチルバレロニトリル 3 g をプロピレングリコールモノプロピルエーテル 100 g に溶かした溶液を 10 分かけてフラスコ内に滴下し、その後再び 80°C で攪拌しながら 6 時間保温した。

【0051】こうして得られた共重合ポリマー（以下、P-3 と称する）の重量平均分子量は 51,000、酸価は 64.8 であった。また、ポリマー（P-3）溶液の固形分は 43.6 重量% であった。

【0052】実施例 1

ポリマー（P-1）溶液 221 g に p-ニトロベンジル

-9, 10-ジエトキシアントラゼン-2-スルホナート 8 g 及びベンゾトリアゾール誘導体（I-1 のトリエチルアミン塩）1 g を加え、さらにトリエチルアミン 9.5 g を加えて中和した後、液を攪拌しながら蒸留水 780 g を徐々に滴下して加えていき、電着塗装浴（pH 7.8）を得た。

【0053】実施例 2

ポリマー（P-2）溶液 221 g に p-ニトロベンジル-9, 10-ジプロポキシアントラゼン-2-スルホナート 7 g 及びベンゾトリアゾール誘導体（I-26 のジチルアミン塩）2 g を加え、さらにトリエチルアミン 8.0 g を加えて中和した後、液を攪拌しながら蒸留水 770 g を徐々に滴下して加えていき、電着塗装浴（pH 7.5）を得た。

【0054】実施例 3

ポリマー（P-3）溶液 229 g に p-ニトロベンジル-9, 10-ジプロポキシアントラゼン-2-スルホナート 8 g 及びベンゾトリアゾール誘導体（I-1 のジエタノールアミン塩）1 g を加え、さらにトリエチルアミン 7.0 g を加えて中和した後、液を攪拌しながら蒸留水 800 g を徐々に滴下して加えていき、電着塗装浴（pH 7.8）を得た。

【0055】実施例 4

ポリマー（P-1）溶液 221 g にテレフタル酸ジ-tert-アミルエステル 3 g、p-ニトロベンジル-9, 10-ジプロポキシアントラゼン-2-スルホナート 8 g 及びベンゾトリアゾール誘導体（I-1 のジメチルモノエタノールアミン塩）1 g を加え、さらにトリエチルアミン 7.0 g を加えて中和した後、液を攪拌しながら蒸留水 820 g を徐々に滴下して加えていき、電着塗装浴（pH 7.8）を得た。

【0056】実施例 5

ポリマー（P-1）溶液 221 g に 2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン 1 g、p-ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラゼン-2-スルホナート 5 g 及びベンゾトリアゾール誘導体（I-1 のジイソプロピルアミン塩）1 g を加え、さらにトリエチルアミン 9.5 g を加えて中和した後、液を攪拌しながら蒸留水 780 g を徐々に滴下して加えていき、電着塗装浴（pH 7.6）を得た。

【0057】実施例 6

ポリマー（P-1）溶液 221 g にトリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアンチモネート 3 g 及びベンゾトリアゾール誘導体（I-1 のモノエタノールアミン塩）1 g を加え、さらにトリエチルアミン 9.5 g を加えて中和した後、液を攪拌しながら蒸留水 770 g を徐々に滴下して加えていき、電着塗装浴（pH 7.9）を得た。

【0058】実施例 7

ポリマー（P-2）溶液221gに2-(p-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン1g、p-ニトロベンジル-9,10-ジブロポキシアントラセンター-2-スルホナート7g及びベンゾトリアゾール誘導体（I-26のモノエタノールアミン塩）2gを加え、さらにトリエチルアミン8.0gを加えて中和した後、液を攪拌しながら蒸留水770gを徐々に滴下して加えていき、電着塗装浴（pH7.5）を得た。

【0059】実施例8

ポリマー（P-2）溶液221gにジフェニルヨードニウム・ヘキサフルオロアンチモネート3g及びベンゾトリアゾール誘導体（I-26のジブチルアミン塩）2gを加え、さらにトリエチルアミン8.0gを加えて中和した後、液を攪拌しながら蒸留水770gを徐々に滴下して加えていき、電着塗装浴（pH7.5）を得た。

【0060】比較例1

ベンゾトリアゾール誘導体（I-1のトリエチルアミン塩）を省いたこと以外は、全て実施例1と同様にして電着塗装浴を得た。

【0061】比較例2

ベンゾトリアゾール誘導体（I-26のジブチルアミン塩）を省いたこと以外は、全て実施例2と同様にして電着塗装浴を得た。

【0062】比較例3

ベンゾトリアゾール誘導体（I-1のトリエチルアミン塩）の代わりにカルボキシル基の塩を有しない単なるベンゾトリアゾールを5g加えたことを除いて、全て実施例1と同様にして電着塗装浴を得た。

【0063】実施例1～8及び比較例1～3の各電着塗装浴にガラスエポキシ鋼張り積層板（日立化成工業株式会社製、KCL-E-61）を陽極とし、ステンレス板（SUS304）（形状200mm×75mm×1mm）を陰極として浸漬し、25℃の温度で直流電圧を3分間印加し、上記鋼張り積層板の表面に電着塗装膜（感光膜）を形成した。その後、水洗、水切り後80℃で15分乾燥した。このときの印加電圧と電着塗装膜の膜厚との関係を表1に示す。

【0064】次いで、これらの塗膜にフォトレジストマスクを介して3kWの超高压水銀灯で画像状に露光した後、130℃のオーブンで10分間加熱し、1重量%炭酸ナトリウム水溶液で現像した。それぞれの光感度を評価するために、ステップタブレットで4段を得るための露光量を測定し、結果を表1に示す。また、現像残りの有無を確認する目的で現像後の基板を1重量%の塩化銅水溶液に1分間浸漬し、未露光部の基板のエッチングされた程度（エッティング性）を目視で観察した。その結果も表1に示す。

【0065】

【表1】

表 1

	(a) 成分	(b) 成 分	(c) 成分	印加電圧 (V)	電着塗装 膜の膜厚 (μm)	露光量 (mJ/cm ²)	エッチガ性*
実施例 1	P-1 -カルボキシル -カルボナート	p-ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラゼン-2	I-1	1.00	8.0	1.50	○
実施例 2	P-2 -カルボキシル -2-スルホナート	p-ニトロベンジル-9, 10-ジアロキシアントラゼン-2	I-2.6	9.0	8.5	1.60	○
実施例 3	P-3 同上	同上	I-1	1.00	8.0	1.85	○
実施例 4	P-1 同上	p-ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラゼン-2 -カルボナート 2-(p-メキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロム チル)-S-トリアジン	I-1	8.0	7.5	1.20	○
実施例 5	P-1 -カルボナート	p-ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラゼン-2 -カルボナート 2-(p-メキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロム チル)-S-トリアジン	I-1	1.00	7.5	1.40	○
実施例 6	P-1 トリフルオロカルボキシル -カルボナート	トリフルオロカルボキシル-9, 10-ジエトキシアントラゼン-2 2-(p-メキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロム チル)-S-トリアジン	I-1	1.00	8.0	1.25	○
実施例 7	P-2 -カルボナート	p-ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラゼン-2 2-(p-メキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロム チル)-S-トリアジン	I-2.6	9.0	8.0	1.50	○
実施例 8	P-2 ジエニヨードカルボキシル -カルボナート	ジエニヨードカルボキシル-9, 10-ジエトキシアントラゼン-2 p-ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラゼン-2	I-2.6 なし	9.0 1.80	7.5 6.0	1.30	○
比較例 1	P-1 -カルボナート	p-ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラゼン-2 -カルボナート	なし	1.70	5.5	2.00	×
比較例 2	P-2 -カルボナート	p-ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラゼン-2 -カルボナート	なし	1.80	6.0	2.50	×
比較例 3	P-1 -カルボナート	p-ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラゼン-2 -カルボナート	カルボナート	1.80	6.0	2.50	××

注 * ○：良好（現像残りなし） ×：不良（現像残りあり） ××：極めて不良（現像残り多い）

【0066】表1に示した結果から、カルボキシル基の塩を有するベンゾトリアゾール誘導体を含有する組成物を用いた実施例1～8では、それを含まない比較例1～2に比べていずれも低電圧で同等の膜厚が得られ、電着性が向上していることが分かる。また、光感度も、実施例1～8は比較例1～2に比べて高い。現像残りについては、比較例1～2では、完全にはエッティングされず、

部分的に現像残りがあるのに対し、本発明の実施例1～8ではすべて完全にエッティングされ、現像残りは皆無であることが分かる。

【0067】一方、比較例3は、カルボキシル基の塩を有するベンゾトリアゾール誘導体の代わりに、カルボキシル基の塩を有しない単なるベンゾトリアゾールを添加した例であるが、表1に示したとおり、電着性は比較例

1～2と同等で実施例1～8に見られるような電着性向上の効果は見られない。また、現像残りについては、未添加の場合（比較例1～2）に比べてむしろ悪化し、実施例1～4の場合に見られる効果とは正反対になることが分かる。このことは、単なるキレート剤の添加では実施例1～8に見られる様々な効果は発揮されないこと、換言すれば、実施例1～8に見られる様々な特性向上は、カルボキシル基の塩を有するトリアゾール誘導体という特異な化合物の添加によってもたらされた大きな特長と言うことができる。

【0068】もちろん、現像後に得られた実施例1～8のレジストパターンは、解像度 $50\mu m$ の良好なレジスト形状を有していた。

【0069】

【発明の効果】本発明のポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物、電着塗料、電着塗装浴によれば、従来に比べて電着性が向上し、光感度の高い電着塗装膜を形成することができる。したがって、本発明による電着塗装法によって感光層を設けたものは、現像後に露光部の現像残りが全くなく、例えば、プリント回路板の製造に用いた場合に、高解像度のレジストパターンを得ることができるので、極めて高品質のプリント回路板が得られる。また、レジストパターンをレリーフとして使用したり、銅張積層板を基体としてエッチング又はメッキ用のフォトレジストの形成に適用することもできる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

G 0 3 F 7/039

識別記号

5 0 1

序内整理番号

F I

技術表示箇所